

in PCs / anti-w.  
JPPs

Dr. Stöhr



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①0 **DE 42 14 868 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 42 14 868.5  
②2 Anmeldetag: 5. 5. 92  
④3 Offenlegungstag: 12. 11. 92

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C03B 67/20**  
C 09 D 17/00  
C 09 D 11/02  
// C09B 29/00, 31/00,  
33/00, 35/00, 3/14,  
48/00, 47/04, 57/04,  
57/12, 57/00, 25/00,  
19/00, 1/00, 3/00, 5/00,  
23/00, 23/14, 45/00,  
55/00, C08J 3/20,  
C08L 23:02

DE 42 14 868 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
07.05.91 CH 1362/91

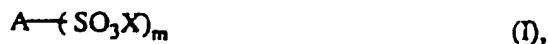
⑦1 Anmelder:  
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦4 Vertreter:  
Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem.  
Dr. rer. nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Wooden, Gary, Dr., Oberschrot, CH; Wallquist, Olof,  
Dr., Marly, CH

⑤4 Neue Pigmentzusammensetzungen

- ⑤7 Pigmentzusammensetzungen, enthaltend
- a) mindestens ein organisches Pigment,
  - b) 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische Pigment
  - a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel



worin A den Rest eines organischen Pigments, X H, Na oder K und m eine Zahl zwischen 0,05 und 3 bedeuten, und

- c) 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische Pigment
- a), mindestens eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 500 bis 2500000, das in Wasser oder Niederalkylalkohol löslich ist.

Diese Pigmentzusammensetzungen eignen sich ausgezeichnet zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen und zeichnen sich bei der Einarbeitung in Lacksysteme und Druckfarben durch ein hervorragendes rheologisches Verhalten aus.

DE 42 14 868 A 1

Best Available Copy

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentzusammensetzungen enthaltend mindestens ein organisches Pigment, ein durch Sulfonsäure- oder Alkalimetallsulfonatgruppen modifiziertes organisches Pigment und ein polymeres Ammoniumsalz sowie deren Verwendung zum Einfärben von hochmolekularem organischem Material und insbesondere zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen.

Bei der Einfärbung von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, mit organischen Pigmenten stellt man häufig fest, daß sich mit der Zeit eine Reihe der mechanischen Eigenschaften des eingefärbten Materials verändert: Es treten Störungen auf, die man zusammenfassend als Verzugerscheinungen bezeichnet. Bei großvolumigen Spritzgußteilen, wie Flaschenkästen aus Polyethylen hoher Dichte, kann man beispielsweise Verformungen und Schrumpfungen beobachten, die manchmal zu Ribbildungen führen und die Artikel meistens unbrauchbar machen. Oft tritt auch nach verhältnismäßig kurzer Gebrauchsdauer eine Versprödung des Materials ein. Diese Nachteile beziehen sich auf die Mehrzahl der organischen Pigmente, während sich die anorganischen Pigmente und eine Minderzahl von organischen Pigmenten neutral verhalten. Es wird angenommen, daß diese Nachteile dadurch zustande kommen, daß das typische Kristallisationsverhalten der Polyolefine durch die Anwesenheit der Pigmente gestört wird, da diese als Nukleierungszentren wirken können.

Es sind bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die es erlauben sollten, diesen Nachteilen auszuweichen. Meistens beziehen sich diese Methoden jeweils auf bestimmte Pigmentklassen. Zu verzugsfreien Färbungen von Polyolefinen gelangt man z. B. gemäß US-Patent 42 33 206 durch Verwendung von mit Carbon-säuren veresterte Methyloigruppen enthaltenden organischen Pigmenten (insbesondere Kupferphthalocyaninen); gemäß JP-Kokai 53-1 24 555, US-Patent 41 07 133 und JP-Kokai 53-1 43 646 durch Verwendung eines mit einem Silankuppler behandelten Isoindolinon- bzw. Kupferphthalocyaninpigments; gemäß JP-Kokai 53-1 32 048 durch Verwendung eines Isoindolinonpigmentes mit dem Zusatz eines Salicyloylhydrazids; gemäß JP-Kokai 57-73 029 durch Verwendung eines Pigments der Chinacridon-, Isoindolinon-, Azo- oder Phthalocyaninreihe, welches auf anorganisches Material (z. B. Kieselgel) adsorbiert und danach mit einem Silan- oder Titankuppler behandelt wird; gemäß JP-Kokai 57-1 59 831 durch Verwendung eines mit einem Phenyl-bis-tetrachlorbenzamid behandelten Isoindolinonpigments; gemäß JP-Kokai 58-23 840 durch Verwendung eines Phthalocyanin-pigments mit einem Zusatz eines mit einem Amin behandelten Halogenmethylkupferphthalocyanins.

Eine Verbesserung der Verzugseigenschaften von Isoindolinpigmenten kann gemäß JP-Kokai 57-51 733 und 57-1 55 242 auch durch eine Rekristallisation des Pigments erreicht werden. Die dabei erzielte Erhöhung der mittleren Teilchengröße ist allerdings, wie in Fachkreisen allgemein bekannt, mit einer Einbuße anderer wichtiger Pigmenteigenschaften, insbesondere der Farbstärke, verbunden.

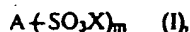
Das US-Patent 40 49 615 beschreibt ein Verfahren zum verzugsfreien Färben von Polyolefinen durch Verwendung eines mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz überzogenen organischen Pigments, insbesondere eines Perylen-, Perinon-, Bisazo- oder Isoindolinonpigments.

Diese Methoden genügen nicht immer den hohen Anforderungen der modernen Technik und führen je nach Pigment nicht zum erwünschten Resultat. So ist beispielsweise noch keine Methode bekannt, die es erlauben würde, Diketopyrrolopyrrolpigmente zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen einzusetzen.

Es wurde nun gefunden, daß Pigmentzusammensetzungen enthaltend mindestens ein organisches Pigment, ein durch Sulfonsäure- oder Alkalimetallsulfonatgruppen modifiziertes organisches Pigment und ein polymeres Ammoniumsalz sich überraschend gut zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen eignen. Zudem zeigen diese Pigmentzusammensetzungen, wenn sie in Lacksysteme oder Druckfarben eingearbeitet werden, ein ausgezeichnetes rheologisches Verhalten sowie sehr gute Dispergierbarkeit, Farbstärke, Flokkulationsbeständigkeit und einen hohen Glanz.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Pigmentzusammensetzungen enthaltend

- a) mindestens ein organisches Pigment,
- b) 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das organische Pigment a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel



worin A den Rest eines organischen Pigments, X H, Na oder K und m eine Zahl zwischen 0,05 und 3 bedeuten, und

- c) 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das organische Pigment a), mindestens eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 500 bis 2 500 000, das in Wasser oder Niederkalkylalkohol löslich ist.

Als organische Pigmente a) kommen z. B. jene der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Perinon-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Benzimidazol-, Dioxazin-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Methin-, Azomethin- oder Metallkomplexreihe in Frage.

Von besonderem Interesse sind allerdings die Pigmente der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin- oder Isoindolinonreihe, bevorzugt die Phthalocyanine und insbesondere die Diketopyrrolopyrrole, vor allem 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo(3,4-c)-pyrrol.

Unter dem Rest A eines organischen Pigments versteht man z. B. den Rest eines Pigments der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin-, Isoindolinon- oder Metallkomplexreihe, bevorzugt allerdings der Phthalocyanin- und insbesondere der Diketopyrrolopyrrolreihe.

Modifizierte Pigmente der Formel I und auch deren Mischungen mit Pigmenten (a+b) sind z. B. aus den US-Patenten 49 14 211, 49 92 495, 49 80 458, 48 65 650, 47 64 217, aus EP-A 2 78 913 und aus DE-A 40 37 556

bekannt. Sollten einige noch neu sein, dann können sie in Analogie zu bekannten Methoden hergestellt werden. Als polymere Ammoniumsalze c) können z.B. die folgenden in Betracht gezogen werden:

- Homo- oder Copolymere von 2-[Tri-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-ammonium]-ethyl-acrylaten oder -methacrylaten;
- kationische Cellulose- oder Stärke-aminoether;
- kationische Homo- oder Copolymere von Vinylpyridin;
- kationische Polyethylenpolyamine;
- kationische Amin-Formaldehyd-Kondensate;
- Homo- oder Copolymere von Di-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-diallyl-ammoniumsalzen;
- kationische modifizierte Polypeptide;
- kationische Polyamide;
- Homo- oder Copolymere von quaternisiertem Epichlorhydrin.

Bevorzugt werden

- Homo- oder Copolymere von 2-[Tri-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-ammonium]-ethyl-acrylaten oder -methacrylaten;
- kationische Polyethylenpolyamine;
- kationische Amin-Formaldehyd-Kondensate;
- Homo- oder Copolymere von Di-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-diallyl-ammoniumsalzen;
- kationische Polyamide;
- Homo- oder Copolymere von quaternisiertem Epichlorhydrin.

Solche polymere Ammoniumsalze sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie finden vornehmlich in der Kosmetik Verwendung. Für die erfindungsgemäße Pigmentzusammensetzung geeignete Produkte dieser Art sind z. B. in Cationic Polymers for Skin & Hair Conditioning, Manufacturing Chemist, Juli 1987, S. 24—29, und in EP-A 1 32 960 beschrieben.

Als Niederalkylalkohol versteht man z. B. ein C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkylalkohol, wie Methanol, n-Propanol, Isopropanol und insbesondere Ethanol.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pigmentzusammensetzungen enthalten

- a) mindestens ein organisches Pigment,
- b) 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel I, worin m eine Zahl zwischen 0,1 und 2,5 bedeutet, und
- c) 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 1000 bis 1 500 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Pigmentzusammensetzungen enthalten

- a) ein organisches Pigment,
- b) 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel I, worin X H oder Na ist und m eine Zahl zwischen 0,5 und 2 bedeutet, und
- c) 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 5000 bis 1 000 000, das in Wasser löslich ist.

Vorzugsweise ist A ein Rest desselben Pigments, das als Komponente a) enthalten ist. Bevorzugt handelt es sich dabei um Diketopyrrolopyrrole.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzung wird zweckmäßig die Komponente a) bevorzugt als feuchter Presskuchen in Wasser oder Niederalkylalkohol suspendiert und danach mit der ebenfalls in Wasser oder Niederalkylalkohol suspendierten Komponente b) vermischt. Zu dieser Aufschlämmung wird das in Wasser oder Niederalkylalkohol gelöste polymere Ammoniumsalz zugegeben, die Suspension wird bei einer Temperatur von vorzugsweise 10 bis 100 und insbesondere 20 bis 85°C gerührt, filtriert und der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Rührdauer variiert im allgemeinen zwischen 30 Minuten und 20 Stunden. Falls nötig kann die Suspension nach üblichen Methoden mit einem Dispergieraggregat (z. B. einem Hochdruckhomogenisator oder einem Hochgeschwindigkeitsrührer) dispergiert werden.

Die Zugabe der Komponente b) und c) erfolgt wie bereits erwähnt vorzugsweise nach der Konditionierung der Komponente a). Unter Konditionierung versteht man die Herstellung einer feinen Partikelform, beispielsweise durch alkalische Umfällung, Trockenmahlung mit oder ohne Salz, Lösungsmittel- oder wäßrige Mahlung oder Salzknetung.

Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Pigment neben dem erfindungsgemäßen Zusatz der Komponenten b) und c) gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierungsprozeß zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen (insbesondere in Polyethylen) haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze, in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1—30 Gew.%, insbesondere 2—15 Gew.%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt. Die oben erwähnten

ten 1,2-Dihydroxyverbindungen, insbesondere 1,2-Dodecandiol, dienen auch zur Verbesserung der Filtration der suspendierten Pigmentzusammensetzung.

Wie bereits erwähnt zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen dadurch aus, daß sie sich überraschend gut zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen eignen.

5 Gegenstand der Erfindung ist demnach auch ein Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pigmentzusammensetzung mit der oben angegebenen Definition verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen mit den erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen erfolgt nach üblichen Methoden mit den üblichen Mengen von z. B. 0,01 bis 10 5 Gew.% Pigmentzusammensetzung, bezogen auf das Polyolefin.

Der große und überraschende Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß Polyolefine, insbesondere Polyethylen, mit hochechten organischen Pigmenten eingefärbt werden können, die bisher für diesen Zweck nicht oder zumindest weniger gut geeignet waren.

Die Prüfung der Verzugsbeeinflussung von Polyolefin durch ein Pigment erfolgt an einem Spritzgußfertigteil 15 in Form einer Platte. Nach einer Alterung von 72 Stunden bei 100°C werden die Dimensionen der Platte (Länge, Breite) ausgemessen und der Verzug  $\Delta L$  (Länge) und  $\Delta B$  (Breite) in nach folgenden Gleichungen ermittelt:

$$\Delta L = \frac{L \text{ farbloser Prüfling} - L \text{ pigmentierter Prüfling}}{L \text{ farbloser Prüfling}} \times 1000$$

$$20 \quad \Delta B = \frac{B \text{ farbloser Prüfling} - B \text{ pigmentierter Prüfling}}{B \text{ farbloser Prüfling}} \times 1000$$

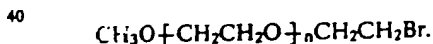
Als in der Praxis verzugsfrei haben sich Pigmente erwiesen, bei denen die absoluten Werte von  $\Delta L$  und  $\Delta B$  25 kleiner als 5 liegen; besonders bevorzugt sind Werte kleiner als 3.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen eignen sich allerdings auch ausgezeichnet zum Pigmentieren von wäßrigen und/oder Lösungsmittelhaltigen Lacksystemen sowie von Druckfarben, wo sie ein hervorragendes rheologisches Verhalten zeigen. Die mit der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen erhaltenen Ausfärbungen zeichnen sich durch gute allgemeine Eigenschaften, wie gute Dispergierbarkeit, hohe Farb- 30 stärke und Glanz, gute Migrations-, Hitze-, Licht- und Wetterbeständigkeit aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

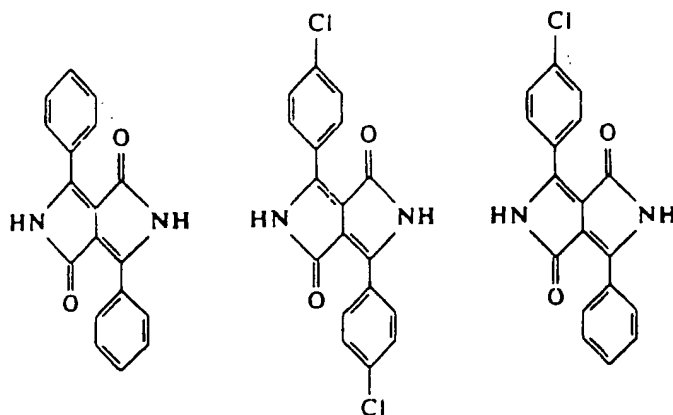
35 a) Ein Gemisch aus 35 g Polyethylenglykolmonomethylether 350® (Fluka), 27,2 g Trimethylsilylchlorid und 17,4 g Lithiumbromid in 200 ml wasserfreiem Acetonitril wird 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann werden das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylsilylchlorid abdestilliert und der Rückstand wird über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält das durch NMR-Analyse identifizierte Polymer der Formel



45 b) 8,6 g Polyethylenimin (mittleres Molekulargewicht 50 000–60 000; von Janssen Chimica), 50%-ig in Wasser, werden mit dem unter a) erhaltenen Produkt durch Kochen am Rückfluß während 24 Stunden in 500 ml Wasser umgesetzt. Das Wasser wird danach abgedampft und der Rückstand wird im Vakuumtrockenschrank 20 Stunden bei 80°C getrocknet. Man erhält 59 g eines gelblichen, öligen Polymers.

Beispiel 2: Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß 75 g Polyethylenglykolmonomethylether 750® (Fluka) anstelle der 35 g des in Beispiel 1 angegebenen Polyethylenglykolderivats eingesetzt werden. Man erhält 50 95 g eines gelblichen, öligen Polymers.

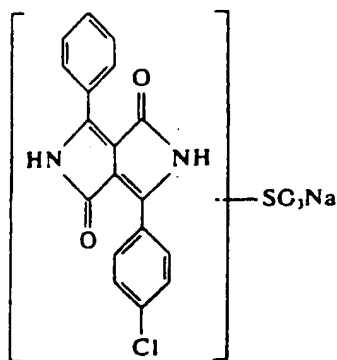
Beispiel 3–11: Ein Gemisch aus einem feuchten Presskuchen von 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo(3,4-c)-pytrot (25,0 g Trockengewicht) und 0,5 g des Na-Salzes eines sulfonierten Gemisches von Diketopyrrolopyrrolen der Formeln



erhalten gemäß Beispiel 1a+b) der DE-OS 40 37 556, werden zusammen in 450 ml deionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Der pH der Aufschlämmung wird (mit verdünnter NaOH oder HCl) auf 7 eingestellt, dann werden 0,5 g (Trockengewicht) des jeweils in untenstehender Tabelle aufgeführten polymeren Ammoniumsalzes in 50 ml deionisiertem Wasser oder Ethanol gelöst zugefügt. Die Mischung wird 90 Minuten bei 75°C gerührt, dann auf 40°C abgekühlt, filtriert und das erhaltene Pigment wird mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet.

Beispiel	Polymeres Ammoniumsalz
3	Kationisches modifiziertes Polypeptid *Croquat M (Croda Chemicals Ltd)
4	Polymeres Ammoniumsalz *Polyfix 601 (Showa High Polymer Co.)
5	Dimethyl-diallylammoniumchlorid-Homopolymer *Merquat 100 (Chemviron Specialty Chemicals)
6	Kationisches Polyglykol-Polyamin-Kondensat *Polyquat H81 (Henkel)
7	Poly-(N,N-dimethyl-3,5-dimethylen-piperidiniumchlorid) (Janssen Chimica)
8	Kationisches Polyamid *Mirapol AD-1 (Miranol Inc.)
9	Quaternäres Polyhydroxyalkylen-Polyamin *Cartafix F (Sandoz AG)
10	Polymeres aus Beispiel 1
11	Polymeres aus Beispiel 2

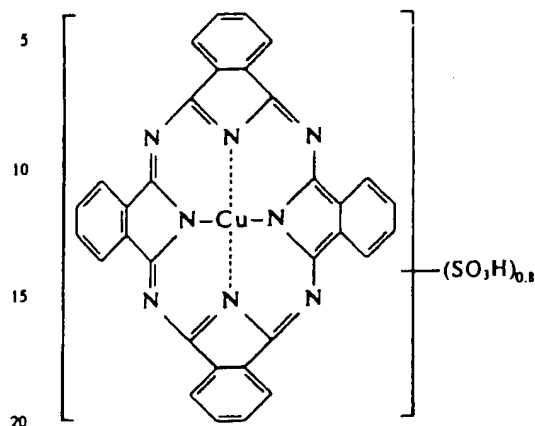
Beispiel 12: Ein Gemisch aus einem feuchten Preßkuchen von 1,4-Diketo-3,6-di(4-methylphenyl)pyrrolo-(3,4-c)-pyrrol (7,0 g Trockengewicht) und einem feuchten Preßkuchen des Diketopyrrolopyrrols der Formel



erhalten gemäß Beispiel 17 von US-Patent 49 14 211 (0,07 g Trockengewicht) wird in 230 ml deionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Der pH der Aufschlämmung wird auf 7 eingestellt, dann werden 0,35 g des kationischen Amin-Formaldehyd-Kondensats \*Tinofix EW (CIBA-GEIGY AG) in 50 ml deionisiertem Wasser gelöst zugegeben. Die Aufschlämmung wird eine Stunde bei 75°C gerührt, dann auf 40°C abgekühlt, filtriert und das erhaltene Pigment wird mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet. Man erhält 7,4 g eines roten Pulvers.

Beispiel 13: Verfährt man wie in Beispiel 12, ersetzt aber das \*Tinofix EW mit der gleichen Menge des polymeren Ammoniumsalzes von Beispiel 1, so erhält man 7,2 g eines roten Pulvers mit den selben Eigenschaften.

Beispiel 14: Ein Gemisch aus einem feuchten Preßkuchen von Kupferphthalocyanin (14,6 g Trockengewicht) und einem feuchten Preßkuchen eines Pigments der Formel



(0,3 g Trockengewicht) wird in 180 ml deionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Der pH der Aufschlämmung wird mit 30%iger wäßriger Natronlauge auf 7–8 eingestellt und die Aufschlämmung wird auf 60°C erhitzt. Dann werden 0,6 g des kationischen Amin-Formaldehyd-Kondensats <sup>®</sup>Tinofix EW (CIBA-GEIGY AG) in 30 ml deionisiertem Wasser gelöst zugegeben. Die Aufschlämmung wird 1 : 2 Stunden bei 75°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 14,8 g eines blauen Pulvers.

Beispiel 15: 2 g der gemäß Beispiel 14 erhaltenen Pigmentzusammensetzung werden mit 1 kg Polyethylen <sup>®</sup>Stamylan 9089V in einem Taumelmischer während 10 Minuten trocken vermischt. Die Mischung wird anschließend in einem Einschnellenextruder 2 Mal bei 200°C extrudiert. Das so erhaltene Granulat wird auf einer Spritzgußmaschine bei 240°C zu Platten der Dimensionen 174 · 49 · 2,5 mm verarbeitet. Nach einer Alterung von 72 Stunden bei 100°C werden die Dimensionen der erfindungsgemäß pigmentierten Platte und einer unter identischen Bedingungen hergestellten, aber mit der gleichen Menge an unbeschichtetem Pigment pigmentierten Platte ausgemessen, und die Verzugsbeeinflussung wird nach der oben beschriebenen Methode ermittelt.

Im Vergleich zu der mit unbehandeltem Pigment gefärbten Platte ergibt die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Platte stark reduzierte  $\Delta L$ - bzw.  $\Delta B$ -Werte.

Die mit den Pigmentzusammensetzungen der Beispiele 3 bis 11 nach der gleichen Methode pigmentierten Polyethylenplatten weisen ähnlich gute Resultate auf. In allen Fällen, insbesondere aber bei den mit den Pigmentzusammensetzungen gemäß den Beispielen 5 bis 9 gefärbten Platten, werden im Vergleich zu der mit unbehandeltem Pigment gefärbten Platte stark reduzierte  $\Delta L$ - bzw.  $\Delta B$ -Werte erhalten.

Beispiel 16: Die Pigmentzusammensetzung von Beispiel 3 wird in einer Menge von 14 Gew. % nach üblicher Methode in ein Alkyd-Melamin-Lacksystem eingearbeitet. Das Fließverhalten der Lackanreibung wird mittels eines Brookfield-Viskosimeters bei verschiedenen Spindelgeschwindigkeiten (1, 5, 6, 30 und 60 U/Min.) gemessen. Die Lackanreibung zeigt eine deutlich niedrigere Viskosität als eine mit der gleichen Konzentration an unbehandeltem 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)pyrrolo-(3,4-c)pyrrol erhaltenen Lackanreibung sonst gleicher Zusammensetzung.

Bei den mit diesen Lackanreibungen erhaltenen Lackierungen ist auch ein höherer Glanz und eine höhere Farbstärke der die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen enthaltenden Produkte ersichtlich.

Ähnlich gute Resultate erhält man, wenn man anstelle der Pigmentzusammensetzung von Beispiel 3 jeweils eine Pigmentzusammensetzung der Beispiele 4 bis 11 verwendet.

Beispiel 17: Die Pigmentzusammensetzung von Beispiel 12 wird in einer Menge von 9 Gew. % nach üblicher Methode in ein Alkyd-Melamin-Lacksystem eingearbeitet. Das Fließverhalten der Lackanreibung wird mit einem HAAKE-Viskosimeter <sup>®</sup>Rotovisco RV12 ermittelt (Meßtemperatur: 25°C, Meß-System: SV-SO, Scherbereich; D = 0–100 (1/s)). Die Lackanreibung zeigt eine deutlich niedrigere Viskosität als eine mit der gleichen Konzentration an unbehandeltem 1,4-Diketo-3,6-di-(4-methylphenyl)pyrrolo-(3,4-c)pyrrol erhaltene Lackanreibung sonst gleicher Zusammensetzung.

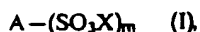
Ein analog gutes Resultat erhält man, wenn anstelle der Pigmentzusammensetzung von Beispiel 12 diejenige von Beispiel 13 verwendet wird.

#### Patentansprüche

##### 1. Pigmentzusammensetzungen enthaltend

a) mindestens ein organisches Pigment,

b) 0,05 bis 10 Gew. %, bezogen auf das organische Pigment a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel



worin A den Rest eines organischen Pigments, X H, Na oder K und m eine Zahl zwischen 0,05 und 3 bedeuten, und

c) 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das organische Pigment a), mindestens eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 500 bis 2 500 000, das in Wasser oder Niederalkylalkohol löslich ist.

2. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) mindestens ein Pigment aus der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Perinon-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Benzimidazol-, Dioxazin-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Methin-, Azomethin- oder Metallkomplexreihe enthalten ist. 5
3. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) mindestens ein Pigment aus der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin- oder Isoindolinonreihe enthalten ist. 10
4. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) ein Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrolpigment enthalten ist.
5. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A in Formel I den Rest eines Pigments der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin-, Isoindolinon- oder Metallkomplexreihe bedeutet. 15
6. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A in Formel I den Rest eines Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrolpigments bedeutet.
7. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) ein polymeres Ammoniumsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 20
  - Homo- oder Copolymeren von 2-[Tri-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-ammonium]-ethyl-acrylaten oder -methacrylaten;
  - kationischen Cellulose- oder Stärke-aminoethern;
  - kationischen Homo- oder Copolymeren von Vinylpyridin; 25
  - kationischen Polyethylenpolyaminen;
  - kationischen Amin-Formaldehyd-Kondensaten;
  - Homo- oder Copolymeren von Di-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-diallyl-ammoniumsalzen;
  - kationischen modifizierten Polypeptiden;
  - kationischen Polyamiden; 30
  - Homo- oder Copolymeren von quaternisiertem Epichlorhydrin.
 enthalten ist.
8. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) ein polymeres Ammoniumsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 35
  - Homo- oder Copolymeren von 2-[Tri-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-ammonium]-ethyl-acrylaten oder -methacrylaten;
  - kationischen Polyethylenpolyaminen;
  - kationischen Amin-Formaldehyd-Kondensaten;
  - Homo- oder Copolymeren von Di-(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl)-diallyl-ammoniumsalzen;
  - kationischen Polyamiden; 40
  - Homo- oder Copolymeren von quaternisiertem Epichlorhydrin.
 enthalten ist.
9. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend
  - a) mindestens ein organisches Pigment,
  - b) 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel I, worin m eine Zahl zwischen 0,1 und 2,5 bedeutet, und 45
  - c) 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 1000 bis 1 500 000.
10. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 50
  - a) ein organisches Pigment,
  - b) 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), mindestens eines modifizierten organischen Pigments der Formel I, worin X H oder Na ist und m eine Zahl zwischen 0,5 und 2 bedeutet, und
  - c) 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Pigment a), eines polymeren Ammoniumsalzes mit mittlerem Molekulargewicht von 5000 bis 1 000 000, das in Wasser löslich ist.
11. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A in Formel I ein Rest desselben Pigments, das als Komponente a) enthalten ist, bedeutet. 55
12. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) ein Diketopyrrolopyrrol enthalten ist und A in Formel I den Rest eines Diketopyrrolopyrrols bedeutet.
13. Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pigmentzusammensetzung gemäß Anspruch 1 verwendet wird. 60
14. Verfahren zum Pigmentieren von wäßrigen und von Lösungsmittelhaltigen Lacksystemen sowie von Druckfarben, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pigmentzusammensetzung gemäß Anspruch 1 verwendet wird. 65